

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:C07D 309/02, C09K 19/34, C07D 309/16, A1  
C09K 19/58 // C07M 7:00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/14442

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

9. April 1998 (09.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT EP97/05032

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. September 1997  
(15.09.97)

(30) Prioritätsdaten: 196 40 618.8 1. Oktober 1996 (01.10.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEMENSMEYER, Karl (DE/DE); Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE); GESEKUS, Gunnar (DE/DE); Horner-Landstrasse 344, D-22111 Hamburg (DE); VILL, Volkmar (DE/DE); Horner-Landstrasse 344, D-22111 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

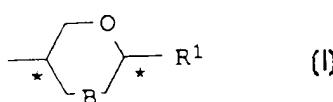
## Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Titel: CHIRAL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: CHIRALE VERBINDUNGEN



## (57) Abstract

The invention concerns compounds containing chiral groups of general formula (I) in which B is a single or double bond and R<sup>1</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkyl optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyanogen or hydroxy and optionally interrupted by O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO or OCO, phenyl optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyanogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxy or C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxy carbonyl, or C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> cycloalkyl or fluorine, chlorine, bromine or cyanogen, the free valence being linked to a carbon atom. The compounds according to the invention are suitable for use in liquid-crystal media in display technology, in optical, electronic and electronic data processing and reproduction or electrophotography and in light-reflecting layers.

Die Erfindung betrifft Verbindungen, die in einem chiralen Gruppen der allgemeinen Formel (I) enthalten sind, in welcher B eine Einfache- oder Doppelbindung ist und R<sup>1</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> Alkyl ist, der optional durch Fluor, Chlor, Brom, Cyanogen oder Hydroxy und optional unterbrochen durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO, Phenyl, der optional durch Fluor, Chlor, Brom, Cyanogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkoxy carbonyl, oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> Cycloalkyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyanogen ersetzt werden kann, wobei die freie Valenz an einem C-Atom verknüpft ist. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung in Flüssigkristallinen Medien in der Anzeigetechnik, in optischen, elektronischen und elektronischen Datenverarbeitung und -reproduktion oder in der Elektrophotographie und in licht-reflectierenden Schichten.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia				

CZ	Tschechische Republik	LC	Sri Lanka	RU	Russische Föderation
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur

## Chirale Verbindungen

## Beschreibung

5

Chirale, smektisch flüssigkristalline Materialien, die beim Abkühlen aus der flüssigkristallinen Phase glasartig unter Ausbildung einer Schichtstruktur erstarren, werden bekanntermaßen auf elektrooptischem Gebiet für viele Zwecke eingesetzt. Zu nennen sind hier beispielsweise optische Speichersysteme (DE-A-38 27 603 und DE-A-39 17 196), die Elektrophotografie (DE-A-39 30 667), flüssigkristalline Anzeigeelemente wie Displays (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 151 (1990)) sowie bei gleichzeitig vorliegendem ferroelektrischem Verhalten elektrische Speichersysteme (Ferro-electrics, 104, 241 (1990)).

In der Schichtstruktur ferroelektrischer  $S_c^*$ -Phasen sind die Moleküllängsachsen innerhalb der einzelnen Schicht gegenüber der Schichtnormalen  $z$  geneigt. Die Richtung dieser Neigung wird durch den Direktor  $n$  angegeben, der Winkel zwischen  $z$  und  $n$  ist der so genannte Tiltwinkel  $\Theta$ .  $S_c^*$ -Phasen weisen zwei stabile Zustände mit unterschiedlicher Richtung von  $n$  auf, zwischen denen durch Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden kann (elektrooptischer Effekt).

25

$S_c^*$ -Phasen treten bei niedermolekularen, flüssigkristallinen Materialien, bei Oligomesogenen und bei polymer ferrolelektrischen Materialien auf, wobei die wesentlichen Eigenschaften der  $S_c^*$ -Phasen übereinstimmen.

30

Die bislang hergestellten flüssigkristallinen Materialien weisen jedoch Nachteile auf, zum Beispiel geringe spontane Polarisation, geringe Phasenbreite, kein stabiles, getiltet smektisches Glas bei Raumtemperatur oder zu langsames Schalten.

35

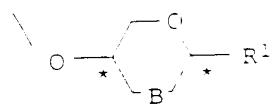
Das Auftreten der flüssigkristallinen  $S_c^*$ -Phase wird durch alle Gruppen des Moleküls, d.h. Spacer A, mesogene Gruppe M und die chirale Gruppe in erheblichem Ausmaß beeinflußt, sodaß kleinste Änderungen der molekularen Struktur  $S_c^*$ -Phasen induzieren oder 40 auch zum Verschwinden bringen können.

Speziell die chirale Gruppe ist durch ihre Struktur und spezielle

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, chirale Gruppen für flüssigkristalline Materialien zu suchen, die die flüssigkristallinen Eigenschaften möglichst wenig stören, gleichzeitig hohe spontane Polarisationen induzieren und synthetisch 5 verfügbar sind.

Aus der europäischen Anmeldung 630 892 sind Verbindungen bekannt, die eine chirale Gruppe der Formel

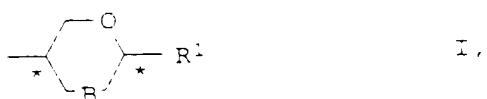
10



15 aufweisen.

Die Erfindung betrifft nun Verbindungen enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I

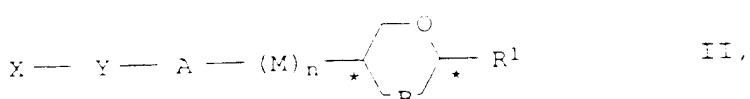
20



25 in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO unterbrochenes 30 carbonyl substituiertes Phenyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind, wobei die freie Valenz mit einem C-Atom verknüpft ist, und deren Verwendung.

35 Insbesondere betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel II

40

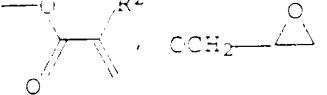


in der

B eine Einfach- oder Doppelbindung.

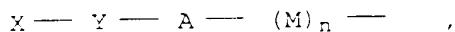
x eine polymerisierbare Gruppe oder Wasserstoff oder Hydroxy,  
 y eine direkte Bindung oder C, COO, COC oder S,  
 5 A ein Spacer und  
 M eine mesogene Gruppe sind und  
 R<sup>1</sup> die angegebene Bedeutung hat.

10 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung von Polymeren und Oligomesogenen aus den Monomeren der allgemeinen Formel I.

15 wenn X  OCN, ONC oder Hydroxy ist, wobei R<sup>2</sup>

20 Methyl, Chlor, Brom, CN oder vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, sowie deren Verwendung zum Aufbau von Aufzeichnungsschichten für laseroptische und elektrische Aufzeichnungselemente, in der Elektrophotografie, zur Erzeugung latenter Ladungsbilder, zum Aufbau oder als Bestandteil von flüssigkristallinen Anzeigeelementen sowie als farbige Reflektoren.

25 Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Reste der Formel



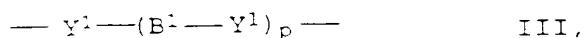
30 in der n, X, Y, A und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind aus der Literatur, z.B. DE-A-39 17 196, bekannt.

Bei dem Molekülteil X handelt es sich bei niedermolekularen ferroelektrischen Materialien vorzugsweise um Wasserstoff. Zur Herstellung von Oligomesogenen, flüssigkristallinen Polyacrylaten 35 oder Polysiloxanen im Sinne einer polymeranalogen Umsetzung ist X vorzugsweise eine Hydroxy- oder eine Vinylgruppe. Zur Herstellung von radikalisch oder anionisch zu polymerisierenden Verbindungen wird für X ein in  $\alpha$ -Position gegebenenfalls durch Cl, Br, CN oder Methyl substituierter Acrylsäurerest bevorzugt. Für thermisch polymerisierbare Verbindungen ist X vorzugsweise CCN, ONC,  $\text{CCH}_2-$

40 \* polymerisierbar aufgrund eines bis zu vier C-C, C-O-C, C-S-C und substituierten 1,4- bis 1,6-Alkylenrest, bei dem die polymerisierbare Reste

dritte C-Atom durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, COO oder CCO ersetzt sein kann.

Der mesogene Molekülteil M besteht aus einem aromatischen oder 5 aliphatischen Ringsystem der allgemeinen Formel III



10 in dem die Reste

Y<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Einfachbindung, O, COO, CCO, OCOO, CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>, CH=N oder N=CH,

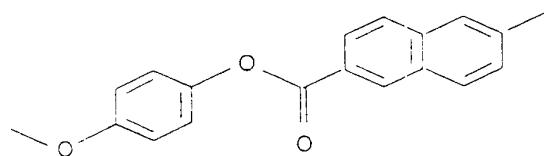
15 B<sup>1</sup> unabhängig voneinander p-Phenylen, Biphen-4,4'-ylen, 1,3,4-Thiadiazolylen-2,5, Pyrimidylen-2,5 oder Naphth-2,6-ylen und

p eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten.

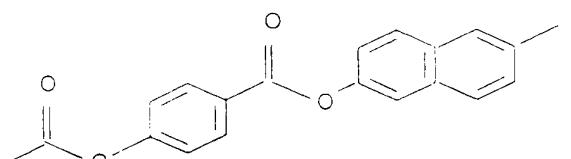
20

Beispiele für besonders bevorzugte Reste der Formel III sind:

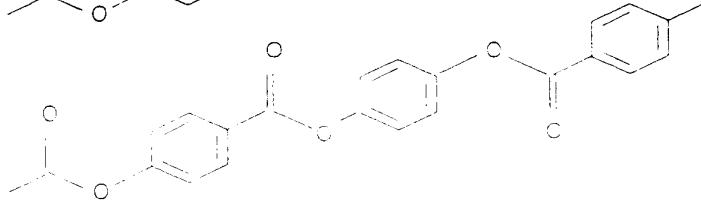
25



30

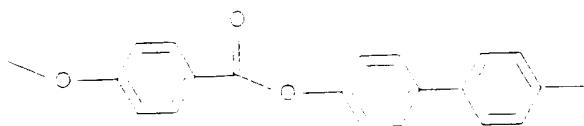


35



40

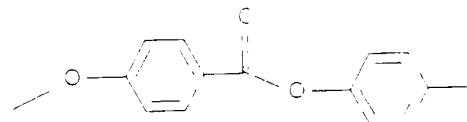




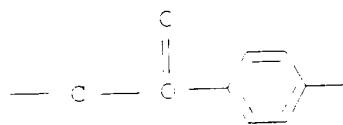
5



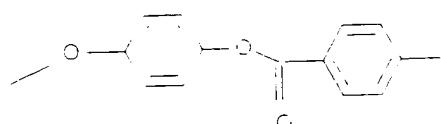
10



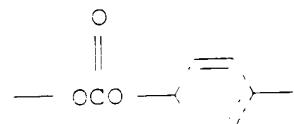
15



20



25



30



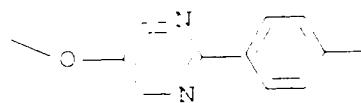
35



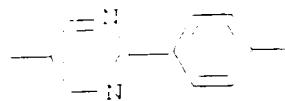
40



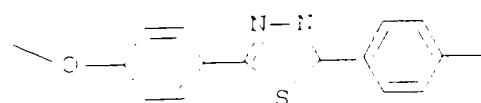
5



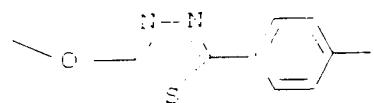
10



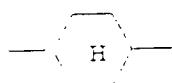
15



20



25



30



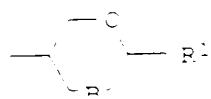
35



40

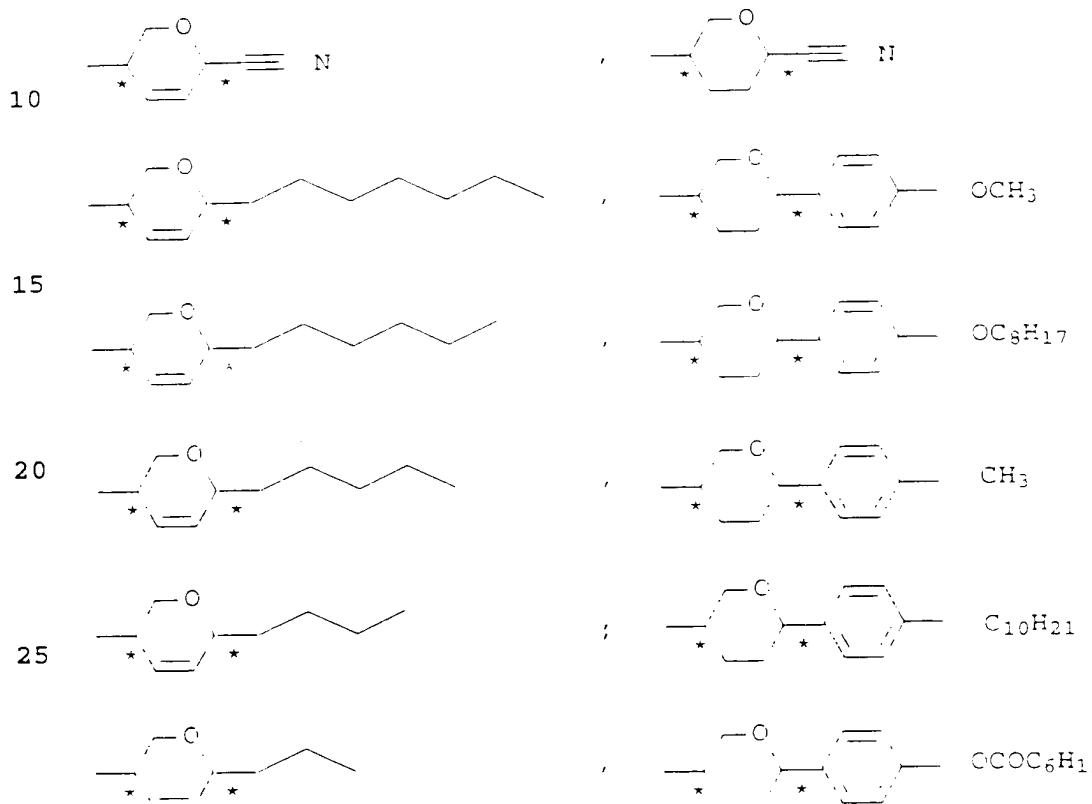


Beispiele für den Rest der Formel



5

sind folgende Gruppen:



sowie die gleichen Reste mit einer Einfachbindung anstelle der Doppelbindung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach 35 an sich bekannten Methoden (s. z.B. DE-A-39 17 186 oder Mol. Cryst. Liq. Cryst. 191, 231 (1991)), im folgenden sei sie anhand eines verallgemeinerungsfähigen Beispiels erläutert.

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Leitz Polarisationsmikroskop (Ortholux II pol) in Verbindung mit einem 40 Mettler Mikroskopheiztisch (Mettler FP 800/84) bestimmt.

K: Kristalline Phase  
I: Isotrope Phase  
CH: cholesterische Phase

## 5 Beispiel 1

## a) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal

50 g (0,16 mol) 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose werden in 19 ml (0,33 mol) Essigsäure und 19 ml (0,2 mol) Essig-  
10 säureanhydrid gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C werden unter Rüh-  
ren zu der Lösung 180 ml einer 30 %igen Bromwasserstoff/Eis-  
15 essig-Lösung gegeben und bei Raumtemperatur 2 Stunden ge-  
röhrt. Die rohe Acetobromxyloselösung wird bei 0°C in eine  
15 Reduktionsmischung aus 75 g Natriumacetat-Trihydrat, 125 ml  
Wasser, 125 ml Essigsäure, 250 ml Aceton und 208 g Zink in-  
nerhalb von 30 min. getropft. Der Reaktionsansatz wird wei-  
tere 150 min gerührt, wobei die Temperatur unter 10°C gehal-  
20 tet wird. Das Zink wird abfiltriert und mit 50 %iger Essig-  
säure gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird viermal mit je  
100 ml Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase einmal  
mit 200 ml Wasser gegengeschüttelt und mit gesättigter  
Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach nochmaligem  
25 Gegenschütteln mit Wasser wird die organische Phase über  
Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum ent-  
fernt und das Produkt mittels Flashchromatographie (Petrol-  
ether/Diethylether 3:1) gereinigt.

Ausbeute: 6,8 g (21 %), farblose Kristalle

30 Schmelzpunkt: 38,1°C

Drehwert:  $[\alpha]^{20}_{D} = -87.9$  (c=1,  $\text{CHCl}_3$ ).

b) 1'-(4-O-Acetyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyran-  
35 oxyl)-4'-methoxybenzol und  
1'-(4-O-Acetyl-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-glycero-pent-2-enopyran-  
osyl)-4'-methoxybenzol

3,0 g (0,015 mol) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal werden in 90 ml  
einer Lösung aus Methoxybenzol (Anisol) in wasserfreiem  
40 Dichlormethan (3:1) unter Stickstoffatmosphäre mit 50 mg  
wasserfreiem Zinkbromid bei Raumtemperatur unter Rühren ver-  
arbeitet. Nach ca. 3 h werden der Reaktionsansatz 3 ml Triethyl-

## Ausbeute:

β-Anomer: 0,85 g (22,8 %), farbloser Sirup

Drehwert:  $[\alpha]^{20}_{D} = +18,3$  (c=1,  $\text{CHCl}_3$ )

α-Anomer: 0,83 g (22,3 %), farbloser Sirup

Drehwert:  $[\alpha]^{20}_{D} = +31,7$  (c=1,  $\text{CHCl}_3$ )

5

c) cis-Tributyl-pent-1-enyl-stannan und  
trans-Tributyl-pent-1-enyl-stannan

10 Zu einer Lösung aus 3 ml (11,3 mmol) Tributylzinnhydrid und 6 ml (60 mmol) 1-Pentin werden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 0,2 g (1,2 mmol) 2,2'-Azobisobuttersäuredinitril zugegeben und für 8 h auf 75-80°C erwärmt sowie anschließend für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt durch Vakuumdestillation, wobei ein cis/trans-Gemisch im Verhältnis 2:1 (nach  $^1\text{H-NMR}$ ; Integration der Signale der olefinischen Protonen H-1' und H-2') erhalten wird.

15

20 Ausbeute: 3,6 g (88 %), farblose Flüssigkeit  
Siedepunkt 82-84°C/0,3 Torr

## Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

25 AAV-1: Palladium-katalysierte C-C-Knüpfung mit Organozinnverbindungen

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 1,5 mmol des in 2 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelösten cyclischen Allylacetats, 1,5 mmol der Tributylorganozinnverbindungen, 5 mmol (0,212 g) wasserfreies Lithiumchlorid und 5 mol-% Bis-(benzonitril)-palladium(II)-chlorid (30 mg) unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit je 50 ml destilliertem Wasser und Diethylether versetzt, die etherische Phase abgetrennt, 3x mit je 25 ml destilliertem Wasser gewaschen, 0,5 h mit konzentrierter wässriger Natriumfluoridlösung intensiv gerührt und filtriert. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

35

40

## AAV-2: Hydrierung der Dihydronyanenderivate

Reaktionsgemisch in 100 ml Rundkolben unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Hydrierung wird vom

10

Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

5 d) (2S,5R)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(cis-pent-1-enyl)-2H-5,6-dihydropyran und  
(2S,5R)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(trans-pent-1-enyl)-2H-5,6-dihydropyran

10 Die Darstellung erfolgt nach AAV-1. Es werden 0,372 g (1,5 mmol) der Verbindung gemäß 1b und 0,54 g (1,5 mmol) eines cis/trans-Gemisches (2:1) der Verbindungen gemäß 1c eingesetzt.

15 Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Säulenfiltration (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 30:1).

Ausbeute (cis/trans-Gemisch): 0,285 g (74 %), farblose Flüssigkeit

20 e) (2S,5R)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(n-pentyl)-tetrahydropyran

Die Darstellung erfolgt nach AAV-2, es werden 0,051 g (0,2 mmol) des cis/trans-Gemisches der Verbindungen gemäß 1d eingesetzt. Die Reinigung des Produkts erfolgt flashchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 40:1).

Ausbeute: 41 mg (80 %), farbloses Öl

Phasenumwandlungstemperaturen: K 11 CH-1,0 I

Drehwert:  $[\alpha]^{20}_D = -52,4$  ( $c=0,67$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

30

Beispiel 2

a) Tributyl-(4-methoxyphenyl)-stannan

35 Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 2,4 g (0,1 mol) Magnesiumspannen in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren 12,5 ml (0,1 mol) 1-Brom-4-methoxy-benzol zugetropft. Der Reaktionsansatz wird siedend zum Sieden erhitzt, bis alles Magnesium gelöst ist. Zu der siedenden 4-Methoxyphenylmagnesiumbromidlösung werden 8,1 mol (30 mmol) Tributylzinnchlorid gegeben und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte

45 Siedemischung wird unter Ammoniakkühlung abgekühlt, die wässrige Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt

## 11

mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether im Vakuum entfernt. Die Reinigung des gelbbraunen, flüssigen Rohprodukts erfolgt über Vakuumdestillation oder wahlweise über Säulenfiltration (Laufmittel: Petrolether 50-70).

5

Ausbeute: 6,13 g (51 %), farblose Flüssigkeit  
Siedepunkt: 150-152°C, 0,3 Torr

10 b) (2S,5S)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4'-methoxyphenyl)-2H-5,6-di-hydropyran

Die Darstellung erfolgt nach AAV-1, es werden 0,372 g (1,5 mmol) der Verbindung gemäß 1b und 0,6 g (1,5 mmol) der Verbindung gemäß 2a eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen 3 ml eines wasserfreien Dimethylformamid/Tetrahydrofuran-Gemisches im Verhältnis 2:1. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 30:1).

20

Ausbeute: 0,28 g (63 %), farbloser Feststoff  
Schmelzpunkt: 135°C  
Drehwert:  $[\alpha]^{20}_{D} = -191,3$  ( $c=0,97$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

25 c) (2S,5S)-2,5-Di-(4-methoxyphenyl)-tetrahydropyran

Die Darstellung erfolgt nach AAV-2. Es werden 58 mg (0,2 mmol) der Verbindung gemäß 2b eingesetzt. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol.

30

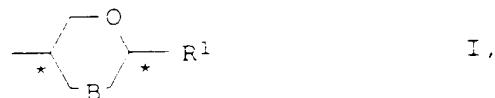
Ausbeute: 48 mg (82 %), farblose Kristallnadeln  
Phasenumwandlungstemperaturen: K 139,8 Ch 170,8 I  
Drehwert:  $[\alpha]^{20}_{D} = -22,8$  ( $c=1,43$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

35

40

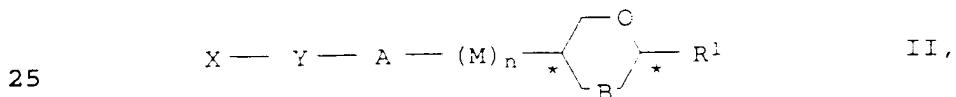
## Patentansprüche

1. Verbindungen, enthaltend chirale Reste der allgemeinen  
5 Formel I



in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R¹ gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder 15 COO unterbrochenes C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub> Alkoxykarbonyl substituiertes Phenyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind, wobei die freie Valenz mit einem C-Atom verknüpft ist.

20 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel II



in der

30 n 0 oder 1,

B eine Einfach- oder Doppelbindung,

35 X eine polymerisierbare Gruppe oder Wasserstoff oder Hydroxy,

Y eine direkte Bindung oder O, COO, COO oder S,

A ein Spacer und

40 M eine mesogene Gruppe sind und

13

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit S als Doppelbindung.
5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit einer polymerisierbaren Gruppe X zur Herstellung polymerer chiraler Verbindungen.
6. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit X=OH oder X=Vinyl zur Herstellung von chiralen Cligomesogenen.
- 10 7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Dotierstoff in flüssigkristallinen Medien.
8. Verwendung von flüssigkristallinen Medien enthaltend Verbindungen gemäß Anspruch 1 in der Displaytechnologie, in optischen, elektronischen sowie opto-elektronischen Speichermedien, der elektronischen Datenverarbeitung und Vervielfältigung oder der Elektrophotografie sowie in Lichtreflektierenden Schichten.

20

25

30

35

40

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/05032

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07D309/02 C09K19/34 C07D309/16 C09K19/58 C07M7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 630 892 A (BASF) 28 December 1994 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	DE 41 32 006 A (MERCK PATENT) 1 April 1993 see the whole document ---	1-8
A	EP 0 117 476 A (MERCK PATENT) 5 September 1984 see the whole document ---	1-8
A	EP 0 399 279 A (BASF) 28 November 1990 cited in the application see the whole document -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

1.0 - 1.0 - 1.0 - 1.0

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
The Netherlands  
Telephone (010) 239 30 00  
Telex 235 555 EPON NL  
Fax (010) 239 30 00

Authorized: J.M. van

1.0 - 1.0 - 1.0 - 1.0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 630892 A	28-12-94	DE 4316826 A DE 4408414 A DE 4408413 A JP 7025866 A	24-11-94 14-09-95 14-09-95 27-01-95
DE 4132006 A	01-04-93	NONE	
EP 117476 A	05-09-84	DE 3306960 A JP 59164788 A US 4818431 A	30-08-84 17-09-84 04-04-89
EP 399279 A	28-11-90	DE 3917196 A DE 59009645 D JP 3072445 A US 5187248 A	13-12-90 19-10-95 27-03-91 16-02-93

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

### Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05032

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
TPK 6 C07D309/02 C09K19/34 C07D309/16 C09K19/58 //C07M7:00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. BECKERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff-Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole

IPK 6 C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 630 892 A (BASF) 28.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	DE 41 32 006 A (MERCK PATENT) 1.April 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP 0 117 476 A (MERCK PATENT) 5.September 1984 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP 0 399 279 A (BASF) 28.November 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie

• Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen  
• A: Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.

7) Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

E' altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen  
acer nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"U" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-  
scheinen zu lassen, oder für die das Veröffentlichungsdatum einer

Y) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann paradigmatisch ist

SUGAR AND

THE JOURNAL OF CLIMATE

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P. B. E818 Patentstaat,  
NL - 2220 HV Rijswijk  
NL - 1500 AG 's-Hertogenbosch

### Bestimmt der Bedienstete

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 630892 A	28-12-94	DE 4316826 A DE 4408414 A DE 4408413 A JP 7025866 A	24-11-94 14-09-95 14-09-95 27-01-95
DE 4132006 A	01-04-93	KEINE	
EP 117476 A	05-09-84	DE 3306960 A JP 59164788 A US 4818431 A	30-08-84 17-09-84 04-04-89
EP 399279 A	28-11-90	DE 3917196 A DE 59009645 D JP 3072445 A US 5187248 A	13-12-90 19-10-95 27-03-91 16-02-93